

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10182750 A**(43) Date of publication of application: **07 . 07 . 98**

(51) Int. Cl.

**C08F220/06****C08F220/20****C08F246/00**(21) Application number: **09008491**(22) Date of filing: **21 . 01 . 97**(30) Priority: **01 . 11 . 96 JP 08291475**(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**(72) Inventor:  
**YANASE TORU**  
**KIMURA KAZUKI**  
**HATSUDA TAKUMI****(54) WATER-ABSORBING RESIN AND ITS PRODUCTION****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject safe resin large in water absorption ratio by copolymerizing a water-soluble unsaturated monomer with a crosslinking agent comprising the poly(meth)acrylate ester of a polyol having plural dialkylmethylene groups in the main chain.

**SOLUTION:** This water-absorbing resin is produced by copolymerizing a water-soluble unsaturated monomer [e.g.

(meth)acrylic acid]] with the poly(meth) acrylate ester of a polyol having two or more dialkylmethylene groups in the main chains (e.g. neopentyl glycol hydroxypivallic acid ester diacrylate) as a crosslinking agent. The produced objective resin has a water absorption ratio of  $\geq 50$ (g/g), a soluble content of  $\leq 5$ wt % and an absorption ratio decrease rate or  $\leq 20\%$ , and is safe, large in the absorption ratio, a little in the soluble content, and useful as a sanitary material for sanitary napkins, paper diapers, etc.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182750

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F220/06			C08F220/06	
220/20			220/20	
246/00			246/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-8491	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月21日	(72) 発明者	柳瀬 透 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平8-291475	(72) 発明者	木村 一樹 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(32) 優先日	平8(1996)11月1日	(72) 発明者	初田 卓己 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安全で、吸収倍率が大きくかつ可溶分が少ない、衛生材料に用いた際に優れた性能を示す吸水性樹脂、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 水溶性不飽和単量体および架橋剤を重合する際に、架橋剤として主鎖にジアルキルメチレン基を2つ以上有するポリオール（ポリ（メタ）アクリル酸エステルを使用することを特徴とする吸水性樹脂およびその製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水溶性不飽和単量体および架橋剤として主鎖にジアルキルメチレン基を2つ以上有するポリオール  
のポリ（メタ）アクリル酸エステルを含む単量体成分を  
重合してなる吸水性樹脂。

【請求項2】吸水倍率が50（g/g）以上、可溶分が  
5重量%以下であり、且つ吸収倍率低下率が20%以下  
である吸水性樹脂。

【請求項3】水溶性不飽和単量体と架橋剤を含む単量体  
成分を重合する際に、架橋剤として主鎖にジアルキルメ  
チレン基を2つ以上有するポリオール  
のポリ（メタ）ア  
クリル酸エステルを使用することを特徴とする吸水性樹  
脂の製造方法。

【請求項4】架橋剤がネオペンチルグリコールヒドロキ  
シピバリン酸エステルジアクリレートである請求項3記  
載の吸水性樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は吸水性樹脂およびそ  
の製造方法に関する。より詳しくは、吸収倍率が大きく  
かつ可溶分が少ない、衛生材料に用いた際に優れた性能  
を示す吸水性樹脂およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、大量の水を吸収することを目的と  
し、生理用ナプキン、紙おむつ等の衛生材料を構成する  
材料の一つとして吸水性樹脂等の吸収剤が幅広く利用さ  
れている。また衛生材料以外にも、農園芸用分野、土木  
業分野において土壌保水剤、脱水剤等として、あるいは  
食品等のドリップシート等に吸水性樹脂等の吸水剤が広  
範囲に利用されている。

【0003】上記の吸水性樹脂としては、ポリアクリル  
酸部分中和物架橋体、架橋ポリビニルアルコール変成  
物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリ  
エチレンオキサイドの架橋体、アクリル酸エステル-酢  
酸ビニル共重合体のケン化物、澱粉-アクリロニトリル  
グラフト重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフ  
ト重合体等が知られている。

【0004】上記吸水性樹脂においては、架橋密度を下  
げると吸収倍率は向上するが同時に可溶分も増加するこ  
と、一方、可溶分を減らすために架橋密度を上げると吸  
収倍率も小さくなること、は当業者においてよく知られ  
ていることである。可溶分は、吸水性樹脂が、水、尿、  
体液等の被吸収液体と接触してヒドロゲルを形成した際  
に、そこから浸出されてしまう。このように被吸収液体  
によって抽出される可溶分は、吸水性樹脂の吸収倍率を  
低下させるばかりでなく、吸水性樹脂の劣化を促進す  
る。また、そのヌルつきのために不快感を与えたり、被  
吸収液体を汚染する等の好ましくない状況を作り出す。  
従って、吸収倍率ができるだけ高く、しかも可溶分がで  
きだけ少ないという、相反する条件を満たす吸水性樹

脂およびその製造方法が望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来公  
知の架橋剤を用いて吸水性樹脂を得ようとした場合、例  
えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド等のアクリルア  
ミド系架橋剤を用いると、架橋剤自体の安全性が低く衛  
材等の用途には不適格であり、また、トリメチロールプ  
ロパントリアクリレート等の公知のアクリルエステル系  
架橋剤を用いると、安全性は高いが、高吸収倍率でかつ  
低可溶分である吸水性樹脂が得られ難かった。さらに、  
テトラアリロキシエタン等のアリルエーテル系架橋剤を  
用いた場合、重合で得られた含水ゲル状重合体を生産性  
の良好な高温で乾燥して吸水性樹脂を得ようすると、  
乾燥時に吸収倍率が大きく低下し、結果として十分満足  
のいく吸水性樹脂を得ることができなかった。

【0006】よって、本発明の目的は、安全で、吸収倍  
率が大きくかつ可溶分が少ない、衛生材料に用いた際に  
優れた性能を示す吸水性樹脂、およびその製造方法を提  
供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決すべく  
本願発明者が種々検討した結果、水溶性不飽和単量体お  
よび架橋剤を重合する際に、架橋剤として主鎖にジアル  
キルメチレン基を2つ以上有するポリオールのポリ（メ  
タ）アクリル酸エステルを使用することによって、安全  
性が高いだけでなく、含水ゲル状重合体から吸水性樹脂  
への乾燥時の吸水倍率低下率が小さく、結果として従来  
公知の架橋剤を用いた吸水性樹脂の可溶分のレベルを変  
えずに吸収倍率を高めた吸水性樹脂を発明するに至っ  
た。つまり、吸水倍率が50（g/g）以上、可溶分が  
5重量%以下であり、且つ吸収倍率低下率が20%以下  
である吸水性樹脂を得るに至った。さらにその製法を発  
明した。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の一形態につ  
いて詳しく説明する。

【0009】本発明で用いられる水溶性不飽和単量体と  
は、水に溶解性の不飽和単量体であれば特に限定され  
ず、またこれらの単量体以外に、本発明以外の目的を逸  
脱しない範囲内で疎水性単量体を併用して使用してもよ  
い。水溶性単量体の例としては、（メタ）アクリル酸、  
（無水）マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ソルビ  
ン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリ  
ルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトル  
エンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）ア  
クリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）  
アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイ  
ルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）ア  
クリロイルフォスフェート等の、酸基含有不飽和単量体  
およびその塩；（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メ

タ) アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等のノニオン性親水性基含有単量体; N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物等が挙げられる。これらの単量体は、一種類のみを用いてもよく、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。また、得られる吸水性樹脂の親水性を極度に阻害しない程度の量で、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類や酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性単量体を使用してもよい。得られる吸水性樹脂の性能やコストの点から、好ましい単量体はアニオン性単量体であり、アクリル酸およびアルカリ金属塩、アンモニウム塩、またはアミン塩で中和されたアクリル酸塩を主成分として用いるのが好ましい。その際、アクリル酸およびアクリル酸塩の総和に対するアクリル酸塩の含有量(以下中和率と記す)は80モル%~0モル%、好ましくは50モル%~0モル%、より好ましく30~0モル%、最も好ましくは0モル%である。また(メタ)アクリル酸等の酸基含有単量体を主成分として用いる際に中和率が50%未満の場合には、重合中あるいは重合完了後、重合系に水酸化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、またはアミン塩等のアルカリ物質を添加、混合し、中和率を50モル%~90モル%にすることが好ましく、55モル%~80モル%にすることがより好ましい。

【0010】本発明で用いられる架橋剤は、主鎖にジアルキルメチレン基を2つ以上有するポリオール(ポリ(メタ)アクリル酸エステルである。この時、該架橋剤が上記単量体溶液に十分に溶解することが重要である。溶解性が極端に低いと得られる吸水性樹脂の性能が不十分であるだけでなく、未反応の架橋剤が多量に残存して、安全上好ましくない。上記架橋剤においてジアルキル基は、ジメチル基、ジエチル基またはメチルエチル基であることが好ましい。ジアルキル基がエチル基より大きくなると、単量体溶液への溶解度が低下するため好ましくない。また、上記架橋剤中のジアルキルメチレン基は2つ以上、好ましくは2つであり、複数のジアルキルメチレン基は同一でも異なるものを組み合わせてもよい。上記架橋剤は、主鎖にジアルキルメチレン基を2つ以上有することで適当な嵩高さと剛直性を有するため、該架橋剤の共重合性のコントロールと分子内架橋反応の制御が最適に行われ、結果として乾燥時の吸収倍率低下率が小さくなり、性能が向上するのではと推察され

る。上記架橋剤の共重合性官能基である(メタ)アクリルエステル基数は、2つであることが好ましい。共重合性官能基が3つ以上になると、単量体溶液への溶解性が低下するばかりでなく、架橋点付近が密になりすぎるため均一なネットワークの構築が困難になり、得られる吸水性樹脂の性能にとって好ましくない。

【0011】本発明の架橋剤は、上記構造を有するものであれば特に制限はないが、一般的には、ジアルキルメチレン基を2つ以上有するポリオール類を従来公知の方法でポリ(メタ)アクリルエステル化することで得られる。また、該ポリオールの水酸基と(メタ)アクリル酸基との間には、必要により水溶性を付与するために、(ポリ)エチレングリコール鎖、(ポリ)ポロピレングリコール鎖、等の(ポリ)アルキレングリコール鎖を導入してもよい。

【0012】上記架橋剤におけるジアルキルメチレン基を2つ以上有するポリオールとは、ジアルキルメチレン基を2つ以上、及び水酸基を2つ以上有する化合物であれば従来公知の化合物からその構造に特に制限なく選ぶことができる。例えば(1)ジアルキルメチレン基を2つ以上有する脂肪族系ポリオール類、あるいは(2)(A)ジアルキルメチレン基を1つ以上有する(ポリ)ヒドロキシカルボン酸類[3-ヒドロキシ-3-メチル吉草酸、2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸、ヒドロキシピバリン酸等]、またはジアルキルメチレン基を1つ以上有するポリカルボン酸類[例えば、ジメチルマロン酸、3,3-ジメチルグルタル酸、2,2-ジメチルコハク酸等]、及び(B)ジアルキルメチレン基を1つ以上有するポリオール類[例えば、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,4-ブタンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール等]、AおよびBのそれぞれの群から1つ以上選ばれた化合物をエステル結合した構造をもつポリオール、等が挙げられる。(1)の具体的な例としては、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール等が、(2)の具体的な例としては、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステル等が挙げられる。

【0013】本発明の架橋剤として最も好ましい架橋剤は、安全性、入手の容易さ、物性の面から、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレートである。

【0014】上記架橋剤の使用量は、特に制限はないが、上記単量体成分に対して、0.005~3モル%の範囲内が好ましく、0.001~1.5モル%の範囲内がより好ましい。該架橋剤の使用量が0.005モル%未満では、得られる吸水性樹脂の架橋密度が小さく、未架橋部分が著しく多くなって可溶分が増大する。また3モル%を越える量では、得られる吸水性樹脂の吸収倍率が小さいものにな

る。

【0015】また上記架橋剤成分とともに、必要により他の従来公知の架橋剤を併用することができる。必要により併用される他の架橋剤としては、例えばN,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の多価(メタ)アクリルアミド化合物；(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プリピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアクリレートメタクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の多価(メタ)アクリレート化合物；トリアリルアミン、(ポリ)アリロキシアルカン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート等の多価アリル化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価グリシジル化合物；2,4-トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；ポリオキサゾリン化合物；N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等の反応基含有(メタ)アクリルアミドまたは(メタ)アクリレート；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の多価金属塩等をあげることができ、これらのうち反応性を考慮して、1種または2種以上を用いることができる。

【0016】また上記架橋剤の他に、澱粉、澱粉の誘導体、セルロース、セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸(塩)、ポリ(メタ)アクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子；次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等の従来公知の界面活性剤等を添加してもよい。

【0017】上記単量体及び架橋剤(以下、単量体成分と記す)の重合方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、水溶液重合、逆相懸濁重合、バルク重合、沈殿重合等の公知の方法を採用することができる。このうち、重合反応の制御の容易さ、および得られる吸水性樹脂の性能面から、該単量体成分の水溶液を重合する方法、即ち、水溶液重合および逆相懸濁重合が好ましい。尚、水溶液重合、逆相懸濁重合は、USP462,5001号、同476,9427号、同487,3299号、同409,3776号、同436,7323号、同444,6261号、同468,3274号、同469,0996

号、同472,1647号、同473,8867号、同474,8076号等に記載されている。

【0018】上記重合方法における単量体成分の水溶液の濃度、即ち、水溶液中における単量体成分の割合は、特に限定されるものではないが、10重量%以上であることが好ましく、15~40重量%の範囲内であることがさらに好ましい。また、反応温度や反応時間等の反応条件は、用いる単量体成分の組成等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0019】本発明における単量体成分の水溶液を重合する方法としては、通常の方法を用いることができる。例えばラジカル重合開始剤を用いる方法や活性エネルギー線による重合法等をあげることができる。水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知のものを使用でき、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の過酸化化合物；2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-プロペニル)プロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等のアゾ化合物；その他、第二セリウム塩、過マンガン酸塩等をあげることができる。中でも得られる吸水性樹脂の性能および化合物の安全性の点から、過硫酸塩、過酸化化合物、アゾ化合物よりなる群から選ばれた一種類または二種類以上が好ましい。またラジカル重合開始剤が酸化性ラジカル重合開始剤の場合、亜硫酸塩；亜硫酸水素塩；チオ硫酸塩；亜二チオン酸塩；硫酸第一銅、硫酸第一鉄等の金属塩；L-アスコルビン酸等の有機還元剤；アニリン、モノエタノールアミン等のアミン類

等の還元剤と組み合わせて、レドックス開始剤として用いてもよい。これらの重合開始剤の使用量は特に限定されないが、0.001モル%~2モル%の範囲内が好ましく、0.01モル%~0.5モル%の範囲内がより好ましい。この使用量が0.001重量%未満では重合時間や誘導期間が長くなり、また残存単量体も多くなる傾向にあり好ましくない。使用量が10重量%を越える場合には、重合反応の制御が困難となり得られる吸水性樹脂の性能が低下する傾向にあり好ましくない。尚、重合開始剤は水等の溶媒に溶解又は分散させればよい。

【0020】上記重合により得られる重合体は、通常、60~90重量%の水分を含んだ含水ゲル状態であり、その用途が衛材等である場合には、含水率が10重量%以下となるように該含水ゲル状重合体を乾燥した後、好ましくは粉碎を行い吸水性樹脂とする。

【0021】上記含水ゲル状重合体の乾燥方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により乾燥される。例えば①有機溶剤中での共沸脱水による方法、②強制通風炉、減圧乾燥機、マイクロ波乾燥機、赤外線乾燥機、所定温度に加熱されたベルトまたはドラムドライヤー等を用いて直接乾燥する方法等が挙げられる。この内、①の共沸脱水は製品中に有機溶媒が残存する問題があり、これを完全に除去するためにはコスト高となることから、②の含水ゲル状重合体を直接乾燥する方法が特に好ましい。この際の乾燥温度は50℃~230℃が好ましく、生産性の点からは120℃~180℃がより好ましい。乾燥温度が120℃より低いと完全に乾燥するまでに長時間を必要とし、生産性の低下を招くため好ましくない。また、230℃を越えると吸水性樹脂の著しい劣化が起こる場合があり注意を要する。通常、これらの方法によって、固形分60%以上、さらに90%以上まで乾燥されることが好ましい。

【0022】上記の様に乾燥して得られた吸水性樹脂は、必要により従来公知の方法で粉碎および/または分級してもよい。例えば、高速回転式粉碎機（ピンミル、ハンマーミル等）、スクリーミル（コーヒーマイル）、ロールミル等が挙げられる。粉末状の吸水性樹脂を目的とする場合、平均粒子径10~2000 $\mu$ m、さらに好ましくは100~1000 $\mu$ m、最も好ましくは300~600 $\mu$ m程度に調整され、かつ、その粒度分布は狭い方が好ましい。

【0023】さらに、上記製造方法により得られた吸水性樹脂は、必要により加圧下の吸収特性を高めるために、該吸水性樹脂が有する官能基と反応し得る架橋剤（以下、表面架橋剤と記す）と混合、処理してその表面近傍を架橋してもよい。表面架橋剤との反応は、乾燥せずに含水ゲル状重合体で行うこともできるが、最終製品の吸収特性を高めるためには、好ましくは含水率が10重量%以下となるように乾燥した後、必要に応じて粉碎及び所望の粒度に調整することが好ましい。

【0024】上記表面架橋剤としては、上記吸水性樹脂

が有する官能基と反応する化合物であれば特に制限なく用いることができる。該官能基がカルボキシル基である場合、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の多価エポキシ化合物；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン等の多価アミン類；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート類；エチレンカーボネート（1,3-ジオキソラン-2-オン）、プロピレンカーボネート（4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン）、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等が挙げられるが、これら化合物に限定されるものではない。

【0025】これらは表面架橋剤は一種類のみを用いてもよく、適宜、二種類以上を混合して用いてもよい。これら表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、該吸水性樹脂の固形分100重量%に対して、0.001重量%~10重量%の範囲内であることが好ましく、0.01重量%~5重量%の範囲内であることがさらに好ましい。上記表面架橋剤の使用量が10重量%を越える場合には、不経済となるばかりか、該吸水性樹脂表面近傍に最適な架橋構造を形成する上で架橋剤の使用量が過剰となるため好ましくない。また、表面架橋剤の使用量が0.001重量%未満の場合には、得られる吸水性樹脂の加圧下の性能を向上させる上でその改良効果が得られ難いため好ましくない。

【0026】上記吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際には、溶媒として水を用いることが好ましい。また、上記吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際には、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いてもよい。親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げ

10

20

30

40

50

られる。また、上記吸水性樹脂と表面架橋剤との混合方法は特に限定されるものではない。従来公知の混合装置を用いて、必要に応じて水および／または親水性有機溶媒に溶解させた表面架橋剤を、該吸水性樹脂に直接、噴霧若しくは滴下して混合する方法が好ましい。また、水を用いて混合する場合には、水に不溶な微粒子状の粉体や、界面活性剤等を共存させてもよい。

【0027】上記吸水性樹脂の表面近傍を架橋する際には、表面架橋剤と混合した後、架橋剤の種類により、必要に応じて通常の乾燥機または加熱炉を用いて加熱処理を行う。上記加熱処理の処理温度は、用いる表面架橋剤にもよるが、80℃以上が好ましく、100℃～230℃の範囲内がさらに好ましい。処理温度が80℃未満の場合には、加熱処理に時間がかかり、生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な架橋構造が形成されず、性能の優れた吸水性樹脂を得ることができないため、好ましくない。処理温度が250℃を越える場合には、得られる吸水性樹脂の劣化を引き起こし、その性能が低下するため、好ましくない。

【0028】本発明により得られる吸水性樹脂は、安全性が高いだけでなく、生産性の良好な高温での乾燥時でも吸収倍率低下率が小さく、結果として、従来公知の架橋剤を用いて得られた吸水性樹脂よりも高吸収倍率でかつ可溶分の少ない優れた物性を示す。よって、本発明で得られた吸水性樹脂は、子供用および大人用紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッド、母乳パッド、ペットシート等の衛生材料に特に最適に使用することができる。

【0029】また、本発明で得られる吸水性樹脂は、鮮度保持材、保冷材、ドリップ吸収材等の保水材、結露防止剤、土木建築用の止水材やパッキング材、電線や光ファイバーの止水材等の吸水性樹脂を利用する各種用途にも有用である。

#### 【0030】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。本発明において、含水ゲル状重合体の吸収倍率および可溶分量、該含水ゲル状重合体を乾燥して得られる吸水性樹脂の吸収倍率、可溶分量、および吸収倍率低下率は以下の方法で測定した。

【0031】(ア) 含水ゲル状重合体の吸収倍率  
固形分A重量%の粒子状含水ゲル状重合体 $W_1$  (g) (10重量%固形分として約0.2g) を不織布製の袋 (60mm×60mm) に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に浸漬した。24時間後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の重量 $W_2$  (g) を測定した。又、同様の操作を含水ゲル状重合体を用いないで行い、その時の重量 $W_0$  (g) を測定した。そして、これら重量 $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_0$  から次式に従って吸収倍率 (g/g) を算出した。

【0032】吸収倍率 (g/g) =  $(W_2 \text{ (g)} - W_0 \text{ (g)}) / W_1 \text{ (g)} \times (100 / A) - 1$

。 (g) ) /  $W_1 \text{ (g)} \times (100 / A) - 1$

(イ) 含水ゲル状重合体の可溶分量

固形分A重量%の粒子状含水ゲル状重合体 $W_3$  (g) (10重量%固形分として約0.5g) を1000gの脱イオン水中に分散し、16時間攪拌した後、濾紙で濾過した。次に、得られた濾液50gを100mlビーカーにとり、該濾液に0.1N-水酸化ナトリウム水溶液1ml、N/200-メチルグリコールキトサン水溶液10ml、および、0.1%トルイジンブルー水溶液4滴を加えた。次いで、上記ビーカーの溶液を、N/400-ポリビニル硫酸カリウム水溶液を用いてコロイド滴定し、溶液の色が青色から赤紫色に変化した時点を定の終点として滴定量B (ml) を求めた。また、濾液50gに代えて脱イオン水50gを用いて同様の操作を行い、ブランクとして滴定量C (ml) を求めた。そして、これら滴定量B、Cと含水ゲル状重合体の繰り返し単位の分子量Dとから、次式に従って可溶分量 (重量%) を算出した。

【0033】可溶分量 (重量%) =  $(C - B) \times 0.005 \times D / W_3 \times (100 / A)$

(ウ) 吸水性樹脂の吸収倍率

吸水性樹脂0.2gを不織布製の袋 (60mm×60mm) に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に浸漬した。60分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250Gで3分間水切りを行った後、袋の重量 $W_4$  (g) を測定した。又、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、その時の重量 $W_0$  (g) を測定した。そして、これら重量 $W_4$ 、 $W_0$  から次式に従って吸収倍率 (g/g) を算出した。

【0034】吸収倍率 (g/g) =  $(W_4 \text{ (g)} - W_0 \text{ (g)}) / \text{吸水性樹脂 (g)} - 1$

(エ) 吸水性樹脂の可溶分

吸水性樹脂0.5gを1000gの脱イオン水中に分散し、16時間攪拌した後、濾紙で濾過した。次に、得られた濾液50gを100mlビーカーにとり、該濾液に0.1N-水酸化ナトリウム水溶液1ml、N/200-メチルグリコールキトサン水溶液10ml、および、0.1%トルイジンブルー水溶液4滴を加えた。次いで、上記ビーカーの溶液を、N/400-ポリビニル硫酸カリウム水溶液を用いてコロイド滴定し、溶液の色が青色から赤紫色に変化した時点を定の終点として滴定量B (ml) を求めた。また、濾液50gに代えて脱イオン水50gを用いて同様の操作を行い、ブランクとして滴定量C (ml) を求めた。そして、これら滴定量B、Cと吸水性樹脂の繰り返し単位の分子量Dとから、次式に従って可溶分量 (重量%) を算出した。

【0035】

可溶分量 (重量%) =  $(C - B) \times 0.005 \times D / 0.5$

(オ) 吸収倍率低下率

含水ゲル状重合体の吸収倍率をE (g/g)、該含水ゲル状重合体を乾燥して得られた吸水性樹脂の吸収倍率をF (g/g) とする。

【0036】低下率(%) = (E - F) / E × 100

(実施例1) 内容積1Lのポリプロピレン製反応器に、アクリル酸160重量部、架橋剤としてネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート1.37重量部、脱イオン水548重量部を仕込んで反応液とした。次にこの反応液の温度を15℃に保ちながら上記反応器内を窒素置換した。次に、マグネティックスターラーで攪拌しながら、上記反応液に、重合開始剤としての5重量%2,2'-アゾビス(2-アジノプロパン)二塩酸塩水溶液9.59重量部、1%L-アスコルビン酸水溶液4.00重量部、および3.5%過酸化水素水溶液4.57重量部を添加させて重合を開始させた。この時重合開始と同時に攪拌を停止し、反応器を断熱材で覆って、反応液を外界との温度の出入りがないようにした。そして、反応液の温度が最高到達温度に達した後、反応液の内部温度を60℃以上に1時間維持し、重合を完結して、含水ゲル状重合体を得た。

【0037】次に、得られた含水ゲル状重合体を、シグマ型羽根を2本有する内容積2.5Lのジャケット付きステンレス製双腕ニーダー内(ジャケット温度60℃)で、粒子状に解砕し、さらにブレードを回転させながら、炭酸ナトリウム粉末88.25重量部および168重量部の脱イオン水を添加、混合し、室温で1晩、60℃で6時間保持して中和を完結させることで、粒子状含水ゲル状重合体(1)を得た。

【0038】その後、該粒子状含水ゲル状重合体(1)を160℃の熱風で65分乾燥した後、この乾燥物を振動ミルを用いて粉砕し、300μm~600μmに分級することで、吸水性樹脂(1)を得た。該吸水性樹脂(1)の含水率は5重量%であった。

【0039】得られた含水ゲル状重合体および吸水性樹脂の吸収倍率、可溶分、吸収倍率低下率を表1に示す。

【0040】(比較例1) 実施例1において、使用した架橋剤がN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.68重量部であること以外は同様の操作を繰り返す行うことで、比

較用粒子状含水ゲル状重合体(2)を得た。さらに、該比較用粒子状含水ゲル状重合体(2)を同様に160℃の熱風で65分乾燥、粉砕、分級することで、含水率4重量%の比較用吸水性樹脂(2)を得た。得られた比較用含水ゲル状重合体および比較用吸水性樹脂の吸収倍率、可溶分、吸収倍率低下率を表1に示す。

【0041】(比較例2) 実施例1において、使用した架橋剤がトリメチロールプロパントリアクリレート1.32重量部であること以外は同様の操作を繰り返す行うことで、粒子状含水ゲル状重合体(3)を得た。さらに、該比較用粒子状含水ゲル状重合体(3)を同様に160℃の熱風で65分乾燥、粉砕、分級することで、含水率5重量%の比較用吸水性樹脂(3)を得た。得られた比較用含水ゲル状重合体および比較用吸水性樹脂の吸収倍率、可溶分、吸収倍率低下率を表1に示す。

【0042】(比較例3) 実施例1において、使用した架橋剤がテトラアシルオキシエタン1.13重量部であること以外は同様の操作を繰り返す行うことで、粒子状含水ゲル状重合体(4)を得た。さらに、該比較用粒子状含水ゲル状重合体(4)を同様に160℃の熱風で65分乾燥、粉砕、分級することで、含水率4重量%の比較用吸水性樹脂(4)を得た。得られた比較用含水ゲル状重合体および比較用吸水性樹脂の吸収倍率、可溶分、吸収倍率低下率を表1に示す。

【0043】(比較例4) 実施例1において、使用した架橋剤がイソシアヌル酸トリアリル1.38重量部であること以外は同様の操作を繰り返す行うことで、粒子状含水ゲル状重合体(5)を得た。さらに、該比較用粒子状含水ゲル状重合体(5)を同様に160℃の熱風で65分乾燥、粉砕、分級することで、含水率5重量%の比較用吸水性樹脂(5)を得た。得られた比較用含水ゲル状重合体および比較用吸水性樹脂の吸収倍率、可溶分、吸収倍率低下率を表1に示す。

【0044】

【表1】

	含水ゲル状重合体		吸水性樹脂		吸収倍率低下率
	吸収倍率 (g/g)	可溶分 (%)	吸収倍率 (g/g)	可溶分 (%)	
実施例1	67	4	57	4	15
比較例1	58	2	47	4	19
比較例2	52	2	43	3	17
比較例3	61	2	43	3	30
比較例4	66	2	43	2	35

【0045】

【発明の効果】本発明により得られる吸水性樹脂は、安全性が高いだけでなく、生産性の良好な高温での乾燥時でも吸収倍率低下率が小さく、結果として、従来公知の架橋剤を用いて得られた吸水性樹脂よりも高吸収倍率でかつ可溶分の少ない優れた物性を示す。よって、本発明

で得られた吸水性樹脂は、子供用および大人用紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッド、母乳パッド、ペットシート等の衛生材料に特に最適に使用することができる。

【0046】また、本発明で得られる吸水性樹脂は、鮮度保持材、保冷材、ドリッパ吸収材等の保水材、結露防



止剤、土木建築用の止水材やパッキング材、電線や光ファイバーの止水材等の吸水性樹脂を利用する各種用途に

も有用である。